

AR

corr. U 36348-607



①8 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 198 47 629 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 D 301/10

②1 Aktenzeichen: 198 47 629.9  
②2 Anmeldetag: 15. 10. 1998  
④3 Offenlegungstag: 20. 4. 2000

DE 198 47 629 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦2 Erfinder:  
Müller, Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Grosch,  
Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;  
Stein, Bernd, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE;  
Rieber, Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung
- ⑤7 Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt:  
(II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, wobei das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.

DE 198 47 629 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, wobei die organische Verbindung oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators umgesetzt wird. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren der vorstehenden Art, in dem der verwendete Katalysator regeneriert und gegebenenfalls nicht verbrauchte Komponenten abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung, insbesondere von Olefinen und unter diesen bevorzugt Propylen, sind bekannt. So beschreibt die US 5,625,084 die Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid. Dort wird an silberhaltigen Katalysatoren Propen mit Sauerstoff zu Propylenoxid umgesetzt. Dabei werden jedoch nur Selektivitäten des Propens zu Propylenoxid von 50 bis 60% bei niedrigen Umsätzen erzielt. Eine große Menge des teuren Propens kann nicht zielgerichtet zu Propylenoxid umgesetzt werden.

Gemäß der EP-A 0 709 360 sowie der WO 98/00413 wird die Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen mit einem explosionsfähigen Knallgasgemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff an Au/Ti-Katalysatoren beschrieben. Derartige Verfahren verlangen jedoch enorme und kostenintensive Sicherheitsmaßnahmen.

Ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden ausgehend von Alkanen beschreibt die EP-A-0 850 936. Die Epoxidation wird durch Inkontaktbringen eines Gases, umfassend das Alken, Wasserstoff und nichtumgesetztes Alkan, mit Sauerstoff in Gegenwart eines Au enthaltenden Katalysators durchgeführt.

Der vorliegenden Erfindung lag nunmehr primär die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren der oben beschriebenen Art bereitzustellen, das – ohne die Nachteile des Einsatzes von explosiven Knallgasgemischen – mit Selektivitäten deutlich oberhalb von 60% in der Lage ist, Olefine in die entsprechenden Epoxide zu überführen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt:

(II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, wobei das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.

Bezüglich des erfindungsgemäß zur Oxidation verwendeten molekularen Sauerstoffs existieren keinerlei Beschränkungen. Es kann demnach Luft, im wesentlichen reiner molekularer Sauerstoff sowie Sauerstoff, der aus anderen Quellen wie z. B. Ozon und Stickoxiden herrührt, eingesetzt werden, wobei molekularer Sauerstoff bevorzugt ist.

Darüber hinaus ist es erfindungswesentlich, daß das Medium Kohlenmonoxid (CO) enthält. Auch dieses kann aus einer beliebigen Quelle stammen. Vorzugsweise stammt das eingesetzte CO aus einem Synthesegas-Prozeß. Weitere Verfahren, aus denen das CO stammen kann, werden u. a. in K. Weissmehl, H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2. Aufl. (1993), VCH Verlag Weinheim, S. 14ff., beschrieben, die hiermit vollumfänglich durch Bezugnahme in den

Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Darüber hinaus kann das Medium Wasserstoff oder Wasser, vorzugsweise in Form von Wasserdampf, sowie Wasserstoff und Wasser enthalten. Auch bezüglich der Quelle für Wasserstoff und Wasser bestehen keinerlei Beschränkungen, wobei insbesondere der Wasserstoff in situ durch beispielsweise Dehydrogenierung von Alkanen, die dann als Edukte Verwendung finden, hergestellt wird.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäß verwendete Medium ein gasförmiges oder flüssiges Verdünnungsmittel enthalten, wie z. B. Helium, Stickstoff, Argon, Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf oder Gemische davon, vorzugsweise Wasserdampf und/oder Kohlendioxid (in der Gasphase). Bei Durchführung der Umsetzung in Flüssigphase oder überkritisch kann in Gegenwart einer oxidations- und thermisch stabilen Flüssigkeit, wie z. B. chlorierten aliphatischen Alkoholen wie z. B. Chlorpropanol, chlorierten Aromaten wie z. B. Chlor- oder Dichlorbenzol, sowie flüssigen Polyethern, Polyestern und Polyalkoholen durchgeführt werden.

Das Verhältnis der wesentlichen Komponenten des erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. das Verhältnis von organischer Verbindung zu Sauerstoff zu CO, kann frei gewählt werden. Vorzugsweise beträgt es 1 : 0,1–10 : 0, 1–10, weiter bevorzugt 1 : 1,5–5 : 0,3–3 und insbesondere 1 : 2 : 0,5 (jeweils organische Verbindung : O<sub>2</sub> : CO).

Auch bezüglich der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren, mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung gibt es prinzipiell keinerlei Beschränkungen. Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "C-C-Doppelbindung aufweisende organische Verbindung" umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Es kann sich dabei um eine niedermolekulare organische Verbindung, d. h. eine Verbindung, die ein Molekulargewicht von bis zu ungefähr 500 aufweist, sowie ein Polymer, d. h. eine Verbindung, die ein Molekulargewicht von mehr als 500 aufweist, handeln. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch für niedermolekulare organische Verbindungen der oben beschriebenen Art eingesetzt. Dabei kann es sich um lineare, verzweigte oder cyclische Verbindungen handeln, die aromatische, aliphatische, cycloaliphatische Gruppen, sowie eine Kombination aus zwei oder mehr davon, aufweisen können. Vorzugsweise weist die eingesetzte organische Verbindung 2 bis 30 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Sie ist weiter bevorzugt ein aliphatisches Monoolefin. Es ist jedoch auch möglich, daß die eingesetzte organische Verbindung mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, wie dies beispielsweise in Dienen oder Trienen der Fall ist. Sie kann zusätzliche funktionelle Gruppen, wie z. B. ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Estergruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Etherbrücke, eine Sulfidbrücke, eine Carbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon enthalten. Die Doppelbindung kann endständig oder innenliegend sein. Ferner kann sie Bestandteil einer cyclischen Struktur sein, wie dies beispielsweise bei Cyclohexen der Fall ist. Es kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr derartiger Verbindungen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete organische Verbindungen schließen ungesättigte Fettsäuren oder deren Derivate, wie z. B. Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, sowie Oligomere oder Polymere ungesättigter organischer Verbindungen, wie z. B. Polybutadien, ein.

Beispiele derartiger organischer Verbindungen schließen die folgenden ein:

Ethylen, Propylen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, iso-Butylen, Butadien, Pentene, Isopren, 1-Hexen, 3-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Diisobutylen, 1-Nonen, 1-Decen, Camphen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, Di-, Tri- oder Tetramere des Propylens, Styrol sowie andere vinylaromatische organische Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, Diphenylethylen, Polybutadien, Polyisopren, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclooctadien, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Dicyclopentadien, Methylencyclopentan, Methylencyclopentan, Methylencyclohexan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Methallylketon, Allylchlorid, Allylbromid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbutene, Allylalkohol, Allylcarbonat, Allylacetat, Alkylacrylate und -methacrylate, Diallylmaleat, Diallylphthalat, ungesättigte Triglyceride, wie z. B. Sojaöl, ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Recinolsäure sowie deren Ester einschließlich der Mono-, Di- und Triglyceridester.

Ferner können auch Gemische aus zwei oder mehr derartiger Verbindungen, insbesondere Gemische der oben exemplarisch aufgeführten Verbindungen, eingesetzt werden.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art, wobei die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisende organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem linearen oder verzweigt-kettigen aliphatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen aromatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen cycloaliphatischen Olefin, mit jeweils bis zu 30 C-Atomen und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung niedermolekularer Olefine, wie z. B. Ethylen, Propylen, sowie der Butene, wobei insbesondere Propylen umgesetzt wird.

Als Katalysatoren werden in der erfindungsgemäßen Stufe (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens mikroporöse und/oder mesoporöse und/oder makroporöse Festkörper, die vorzugsweise mindestens ein Element der Gruppe VIIIa oder Ib oder mindestens ein Element aus jeder der Gruppen VIIIa und Ib umfassen, vorzugsweise solche, die Silber und/oder Gold, insbesondere bevorzugt Gold aufweisen, eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die obigen Katalysatoren Au und/oder Ag im Bereich von jeweils ungefähr 0,01 bis ungefähr 20 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,3 bis ungefähr 1 Gew.-%.

Darüber hinaus können die verwendeten Katalysatoren zusätzlich noch die Elemente Si, Al, Ti, Zr oder deren Gemische enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Erfindung enthalten die verwendeten Katalysatoren zusätzlich noch Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, Seltenerdelemente aus der Reihe der Lanthaniden und Actiniden oder deren Gemische.

Darüber hinaus können sie weiterhin Elemente der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb sowie VIIb enthalten.

Im einzelnen sind als besonders bevorzugte Katalysatoren die folgenden zu nennen:

Übergangsmetall enthaltende Zeolithe, wie sie in der DE-A-197 23 950 beschrieben werden;

Gold enthaltende Katalysatoren mit einem Träger auf der Basis von Titandioxid, wie in der EP-A-0 709 360 beschrieben;

Gold enthaltende Titansilicalite, vorzugsweise mikroporöse

oder mesoporöse Titansilicalite, der Struktur TS-1, TS-2, Ti- $\beta$ , Ti-ZSM-48 oder Ti-MCM-41, wie in der WO 98/00413 beschrieben;

ebenfalls Gold enthaltende Katalysatoren auf einem Titan enthaltenden Trägermaterial, die zusätzlich ein "Promotor"-Metall enthalten, das ausgewählt wird aus der I. und II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, sowie unter den Seltenerdmetallen der Reihe der Lanthaniden und Actiniden; für diesen Katalysator geeignete Träger schließen Titandioxid, Titansilicalite, Titanate der "Promotor"-Metalle, auf  $\text{SiO}_2$  dispergiertes Titan und Silicate der "Promotor"-Metalle ein; derartige Katalysatoren werden in der WO 98/00414 beschrieben;

Katalysatoren, wie sie in der WO 98/00415 beschrieben werden, die Gold auf einem Träger, enthaltend Titan dispergiert auf Siliciumdioxid, enthalten;

Katalysatoren auf der Basis von auf einem Erdalkalimetallcarbonat aufgebracht Silber, die sowohl ein Kaliumsalz als auch einen Molybdän-Promotor enthalten, wie sie in der US 5,625,084 beschrieben sind.

Der Inhalt der oben genannten Druckschriften bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren und deren Herstellung wird durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Insbesondere bevorzugt werden erfindungsgemäß Katalysatoren eingesetzt, die ein Mesoporen oder Meso- und Mikroporen aufweisendes Siliciumdioxid umfassen. Die Mesoporen aufweisenden Katalysatoren auf Siliciumdioxid-Basis sind Gegenstand der EP-A-0 831 059, deren Kontext bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren sowie ihrer Herstellung vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Die Katalysatoren auf der Basis eines Mikro- und Mesoporen aufweisenden Siliciumdioxids sind Gegenstand einer zur vorliegenden Anmeldung parallel eingereichten Anmeldung, wobei bezüglich der Ausgangsverbindungen und Herstellungsmethoden ebenfalls auf die EP-A-0 831 059 Bezug genommen wird, wobei jedoch bei der Herstellung von Siliciumdioxid, das Meso- und Mikroporen aufweist, die Herstellung, d. h. die Umsetzung der Edukte, bei einem pH-Wert  $< 7$  durchgeführt wird. Das so erhaltene Siliciumdioxid weist dabei mindestens eine der folgenden Eigenschaften (i) bis (iii) auf:

- (i) eine Summe der spezifischen Oberflächen der Mikro- und Mesoporen von mindestens  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- (ii) eine Summe der Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen von mindestens  $0,2 \text{ ml/g}$ ;
- (iii) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens  $3 \text{ nm}$ .

Dabei beträgt die Obergrenze der Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen  $1,5 \text{ ml/g}$ . Die Obergrenze der Summe der spezifischen Oberflächen der oben genannten Poren beträgt  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen kann bis zu  $50 \text{ nm}$  betragen.

Unter "Mesoporen" versteht man dabei Poren mit einem Durchmesser im Bereich von  $2$  bis  $50 \text{ nm}$ , unter "Mikroporen" solche mit Porendurchmessern kleiner  $2 \text{ nm}$ . Die Porendurchmesser und spezifischen Oberflächen der Mesoporen werden dabei gemessen durch Stickstoffadsorption bei  $77 \text{ K}$ . Die Porenoberfläche kann dabei unter Verwendung des BJH-Modells (DIN 66134) errechnet werden. Das Porenvolumen wird bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,98$  bestimmt.

Sofern die Umsetzung gemäß Stufe (II) als Festbettverfahren durchgeführt wird, wird vorzugsweise ein mechanisch besonders stabiler Katalysator eingesetzt. Dafür kom-

men insbesondere Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die ebenfalls hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, in Frage. Die darin beschriebenen Katalysatoren sind prinzipiell dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, wobei auch diesbezüglich im Prinzip alle Methoden zu einer entsprechenden verfestigenden Formung verwendet werden können, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind, wie z. B. Extrusion.

Ganz allgemein können bei der Durchführung der Umsetzung als Festbettreaktion Formkörper mit ausreichender Stabilität, die die oben genannten Aktivkomponenten enthalten, eingesetzt werden. Die Katalysatorformkörper können entweder aus dem edelmetallhaltigen Katalysatorpulver direkt hergestellt werden, oder die vorgenannten Edelmetalle werden nach dem Verformungsschritt auf den Formkörper, der die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthält, aufgebracht. Die edelmetallhaltigen Katalysatorpulver bzw. die edelmetallfreien, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltenden Pulver können entweder auf Formkörper aufgebracht, in diese eingebracht oder zu solchen verformt werden.

Die Verformung des edelmetallhaltigen Katalysatorpulvers bzw. des edelmetallfreien, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltenden Pulvers kann durch Versträngen, Extrudieren, Tablettieren oder ähnliches erfolgen. Vor der Versträngung oder Extrusion werden die zu verformenden Pulver mit Hilfe vorzugsweise einer Anteignungsflüssigkeit und ferner wahlweise unter Verwendung eines oder mehrerer Zusatzstoffe durch einen Verdichtungsschritt, wie z. B. Kneten oder Kollern, zu verformbaren Massen verarbeitet. Zur Tablettierung können dem zu verformenden Pulver ebenfalls wahlweise ein oder mehrere Zusätze, die unter anderem Schmiereigenschaften aufweisen, zugesetzt werden.

Zur Steigerung der Festigkeit des Formkörpers können bei der Verformung anorganische oder organische Stoffe dem zu verformenden Pulver zugesetzt werden. Diese Stoffe können ebenfalls die Abriebfestigkeit erhöhen, wenn das Pulver auf bereits bestehende Formkörper durch einen geeigneten Verfahrensschritt, wie Aufsprühen, High-Coating oder ähnlichem, aufgebracht wird.

Ferner kann das zu verformende oder auch aufzubringende Pulver auch in Formkörper eingebracht werden. Dazu kann man organische oder anorganische Stoffe in Gegenwart des Pulvers so polymerisieren, daß das entstehende Polymerisat das Pulver fest, für die Reaktanden aber zugänglich einschließt.

Führt man die Verformung, Auf- oder Einbringung des Pulvers mit edelmetallfreiem, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltendem Pulver durch, so erfolgt die Aufbringung der Edelmetallkomponenten nach der Verformung, Auf- oder Einbringung des Pulvers. Verfahren zu Aufbringung der Edelmetallkomponente können Imprägnieren, Tränken, Ionenaustausch, Bedampfen oder ähnliches sein. Die so aufgetragenen Edelmetallkomponenten können dann wahlweise, soweit sie nicht in aktiver Form vorliegen, durch eine nachträgliche Behandlung des edelmetallhaltigen Formkörpers, wie z. B. Kalzinieren, Reduzieren, Oxidieren oder ähnliches in eine aktive Form gebracht werden. Eine nachträgliche Behandlung kann auch bei Formkörpern notwendig sein, wenn edelmetallhaltige Pulver zur Formkörpern verformt werden.

Darüber hinaus können die durch verfestigende Formgebungsprozesse hergestellten Katalysatoren gemäß der DE-A 196 23 609.6 bzw. der DE 197 23 751.7 eingesetzt wer-

den. Auch diesbezüglich werden die oben zitierten, entsprechenden Anmeldungen durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Die Umsetzung gemäß Stufe (II) innerhalb des erfindungsgemäßen Katalysators kann in gasförmiger, überkritischer oder flüssiger Phase erfolgen.

Das Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 300°C, vorzugsweise ungefähr 40 bis ungefähr 180°C, weiter bevorzugt ungefähr 50 bis ungefähr 150°C und besonders bevorzugt ungefähr 60 bis ungefähr 100°C durchgeführt. Dabei werden bei der Umsetzung in Flüssigphase in der Regel Temperaturen unterhalb 100°C verwendet. Die erfindungsgemäß verwendeten Drücke bei der Umsetzung betragen ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 MPa.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Darüber hinaus kann das Inkontaktbringen des Katalysators mit der organischen Verbindung einerseits und das Inkontaktbringen dieser Verbindung mit dem Kohlenmonoxid und Sauerstoff enthaltenden Medium andererseits zeitlich oder räumlich getrennt erfolgen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere bei langer Betriebszeit, wenn die Selektivität und/oder Aktivität des verwendeten Katalysators bei der Umsetzung nachgelassen hat, kann der Katalysator auch regeneriert werden. Dabei ist es möglich, den Katalysator durch eine Behandlung mit einem für die Regeneration geeigneten Gasstrom, insbesondere mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, weiter bevorzugt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, wobei der Sauerstoff durch Zersetzung von Stickoxiden hergestellt wurde, bei Temperaturen von 100°C bis 600°C zu regenerieren. Man kann diesen Katalysator dann wieder einsetzen. Dabei kann die Regeneration auch im eigentlichen Reaktor erfolgen. Die Zusammensetzung des für die Regenerierung eingesetzten Gasstroms wird man dabei so wählen, daß die Ursachen für die Deaktivierung behoben werden. Bei deaktivierender Verkokung wird man den Katalysator mit einem Gasstrom beaufschlagen, der Sauerstoff oder sauerstoffliefernde Substanzen enthält. Erfolgt die Deaktivierung durch Oxidation der Edelmetallkomponente, kann der Gasstrom reduzierende Substanzen, wie z. B. Wasserstoff, enthalten. Ferner kann es nötig sein, die Edelmetallkomponente bei der Regenerierung erneut zu dispergieren. Entsprechend wird man dann Verbindungen einsetzen, die zu einer Dispergierung der vorgenannten Edelmetallkomponenten geeignet sind. Darüber hinaus kann im Rahmen der Regenerierung auch ein Waschvorgang mit Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen usw., durchgeführt werden. Weitere Details bzgl. einer derartigen Regenerierung lassen sich der DE-A 197 23 950 sowie der DE-A 197 23 949 entnehmen. Darüber hinaus lassen sich auch die in der EP-A 0 790 075 sowie der EP-A 0 743 094 beschriebenen Regenerierungsprozesse einsetzen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das die folgenden Stufen (I) bis (IV) umfaßt:

- (I) Herstellen eines Mediums, das molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthält;
- (II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators;
- (III) Regenerierung des in Stufe (II) verwendeten, zumindest teilweise deaktivierten Katalysators; und

(IV) Durchführung der Umsetzung gemäß Stufe (II) unter Verwendung eines Katalysators, der den in Stufe (III) regenerierten Katalysator enthält.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße integrierte Verfahren die folgende Stufe (V) aufweisen:

(V) Abtrennung von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff oder Kohlenmonoxid oder von nicht umgesetzter organischer Verbindung oder von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid und nicht verbrauchtem Edukt aus dem Medium und Rückführung des abgetrennten molekularen Sauerstoffs, des abgetrennten Kohlenmonoxids oder der nicht umgesetzten organischen Verbindung oder eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff, Kohlenmonoxid und nicht umgesetzter organischer Verbindung in die Stufe (II).

Sofern im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisende organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem linearen oder verzweigt-kettigen aliphatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen aromatischen und einem linearen oder verzweigt-kettigen cycloaliphatischen Olefin, mit jeweils bis zu 30 C-Atomen, d. h. sofern ein Olefin zur Umsetzung mit dem Hydroperoxid eingesetzt wird, kann dieses durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten organischen Verbindung unter Erhalt des Olefins und Wasserstoff erhalten werden.

Derartige Verfahren zur Umwandlung eines Alkans in das entsprechende Olefin sind an sich, insbesondere bezüglich der Propan-Dehydrierung bekannt. Sie sind in der Literatur unter der Bezeichnung STAR, CATOFIN® oder OLE-FLEX®-Verfahren bekannt und z. B. in Chem. Systems Report 91-5, 1992, S. 50ff., detailliert beschrieben. Außerdem wird in zahlreichen Patenten, wie z. B. US-A 4,665,267 oder EP-A 0 328 507 sowie der US-A 4,886,928, darauf Bezug genommen.

Charakteristisch für diese Verfahren ist dabei, daß in einer endothermen Reaktion das Alkan zum Olefin, also beispielsweise Propan zu Propen, und Wasserstoff gespalten wird. Als Katalysatoren kommen dabei Zink-, Aluminium-Spinelle mit Edelmetall-Dotierung, Chromoxid/Aluminiumoxid, sowie Platin-Trägerkatalysatoren verbreitet zum Einsatz.

Ferner kennt man aus der DE-A 39 23 026 promotierte Eisenoxid-Katalysatoren zur Durchführung von Alkan-Dehydrierungen.

Ferner kann das als Ausgangsprodukt vorzugsweise verwendete Olefin, insbesondere Propylen, ausgehend vom entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff durch Steam-Cracking oder katalytisches Cracken erhalten werden. Diese Crackverfahren können auch so gefahren werden, daß sie nicht nur Propen, sondern neben Propen auch CO liefern. Derartige Verfahren werden in K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2. Aufl. (1993), VCH Verlag Weinheim, S. 17ff., beschrieben, die hiermit vollumfänglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Weitere Details bezüglich derartiger Verfahren sind u. a. den US-A 5,599,955 und US-A 5,599,956 und des darin zitierten Standes der Technik zu entnehmen, wobei diese beiden Druckschriften einschließlich des darin zitierten Standes der Technik bezüglich dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung vollumfänglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen werden.

Insbesondere bei der Durchführung des erfindungsgemä-

ßen Verfahrens als integriertes Verfahren, d. h. als Verfahren, bei dem die Volumenströme allesamt geschlossen sind, ist es vorteilhaft, wenn man das in die Epoxidierungsstufe einzusetzende Olefin, insbesondere das Propylen, durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten organischen Verbindung erhält, da zum einen die Epoxidierungsstufe auch das neben dem Olefin noch vorhandene, nicht umgesetzte Alkan aus der Dehydrierungsstufe toleriert und somit eine teure Alkan/Olefin-, insbesondere Propan/Propen-Trennung erspart.

Ferner kann der aus der Alkan-Dehydrierung stammende Wasserstoff direkt bei der Wasserstoffperoxid-Bildung, z. B. nach dem Anthrachinon-Verfahren oder einem Verfahren ausgehend von den Elementen, verwendet werden. Selbstverständlich kann auch das CO aus den Crackverfahren eingesetzt werden.

Ferner kann der endotherme Schritt der Alkan-Dehydrierung mit der exothermen Umsetzung gemäß Stufe (II) in einem Wärme- und Energieverbund gekoppelt werden.

Wie oben bereits angedeutet, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Durchführung als integriertes Verfahren, d. h. als mehrstufiges Verfahren, bei dem die Ströme der verschiedenen, während des Verfahrens verwendeten Komponenten zum Teil oder vollständig geschlossen sind. Weiter bevorzugt wird das obige integrierte Verfahren mit einer entsprechenden Wärme- und Energiekopplung, in der die bei den exothermen Verfahrensstufen (II) und (III) freiwerdenden Energiemengen direkt zum Betreiben der endothermen Stufe (I) verwendet werden, betrieben.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung noch anhand von einigen Ausführungsbeispielen erläutert werden.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

#### Herstellung des Katalysators

In einem 4 l-Glaskolben mit Rührer wurden 504 g Tetraethoxysilan, 70,4 g Tetraisopropylorthotitanat, 720 g Ethanol und 146 g Isopropanol gemischt. Zu dieser Mischung gab man eine Lösung aus 120 g Dodecylamin und 17,6 g Salzsäure (10 Gew.-%) in 1560 g deionisiertem Wasser. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser neutralgewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Entfernung der organischen Komponenten wurde danach das getrocknete Produkt 5 h bei 500°C unter Luft kalziniert. Der Gehalt an Titan betrug 6,7 Gew.-%.

Der entstandene Feststoff wurde mit Gold belegt, indem man 0,426 g Tetrachlorgoldsäure (Fa. Chempur) in 1600 g Wasser löste, mit 0,1 mol/l Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 einstellte und das frisch kalzinierte titanhaltige Pulver zusetzte. Diese Suspension wurde 1 h bei 70°C gerührt, dann abgekühlt, abdekantiert, abgefiltert und der Filterkuchen mehrmals mit Wasser nachgewaschen.

Der entstandene Festkörper wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und bei 400°C innerhalb von 12 h unter Luft kalziniert.

Das rosaviolettfarbene Pulver enthielt 0,87 Gew.-% Gold, 25 ppm Chlor, 6,2 Gew.-% Titan.

## Beispiel 2

Oxidation mit CO und O<sub>2</sub> bei Anwesenheit von Wasserdampf

Mit dem Katalysator aus Beispiel 1 (2 g Splittfraktion 0,1 mm) wurde ein Gasphasen-Rohrreaktor (Innendurchmesser 6 mm, Länge 200 mm) gefüllt und bei einer Temperatur von 60°C mit einem Gemisch aus 10 Nml/min Propen, 20 Nml/min O<sub>2</sub>, 5 Nml/min CO und 10 Nml/min Ar beaufschlagt. Der Gasstrom wurde vor dem Eintritt in den Reaktor bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigt. Nach einer Reaktionsdauer von 3 h wurden in einer Gasprobe im Austrag gefunden: 200 ppm PO, 10 ppm Acrolein, 6 ppm Aceton und < 5 ppm Propionaldehyd.

## Beispiel 3

Einsatz von CO aus Synthesegas

Mit dem Katalysator aus Beispiel 1 (2 g Splittfraktion 0,1 mm) wurde ein Gasphasen-Rohrreaktor (Innendurchmesser 6 mm, Länge 200 mm) gefüllt und bei einer Temperatur von 60°C mit einem Gemisch aus 10 Nml/min Propen, 20 Nml/min O<sub>2</sub>, 5 Nml/min CO und 10 Nml/min Ar beaufschlagt. Nach einer Reaktionsdauer von 3 h wurden in einer Gasprobe im Austrag gefunden: 153 ppm PO, 5 ppm Acrolein, 7 ppm Aceton und < 5 ppm Propionaldehyd.

## Vergleichsbeispiel

Es wurden der gleiche Katalysator und die gleichen Einstellungen wie aus dem Beispiel 3 verwendet, jedoch nur Sauerstoff und kein Synthesegas zudosiert.

Nach einer Laufzeit von 3 h wurde eine Probe aus dem Reaktionsgas entnommen und analysiert. Es wurde kein Propylenoxid, Acrolein oder Aceton oberhalb der Nachweisgrenze (5 ppm) gefunden. Erst bei erhöhter Temperatur von 90 bis 150°C traten vermehrt die Oxidationsprodukte Acrolein und Aceton auf. Propylenoxid wurde nicht gebildet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt:

(II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators,

dadurch gekennzeichnet, daß das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eingesetzte Kohlenmonoxid aus einem Synthesegas-Prozeß stammt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Medium außer Kohlenmonoxid und Sauerstoff ferner Wasserstoff oder Wasser oder Wasserstoff und Wasser enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der heterogene Katalysator ein Mesoporen oder Meso- und Mikroporen aufweisendes Siliciumdioxid umfaßt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der heterogene Katalysator mindestens ein Element der Gruppen VIIIA oder IB des Periodensystems der Ele-

mente oder mindestens ein Element aus jeder der Gruppen VIIIA und IB des Periodensystems der Elemente umfaßt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Umsetzung gemäß Stufe (II) in gasförmiger, überkritischer oder flüssiger Phase erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Umsetzung gemäß Stufe (II) kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das während der Umsetzung ablaufende Inkontaktbringen des heterogenen Katalysators mit der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon einerseits und das Inkontaktbringen der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium andererseits zeitlich oder räumlich getrennt erfolgen.

9. Integriertes Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das die folgenden Stufen (I) bis (IV) umfaßt:

(I) Herstellen eines Mediums, das molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthält;

(II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators;

(III) Regenerierung des in Stufe (II) verwendeten, zumindest teilweise deaktivierten Katalysators; und

(IV) Durchführung der Umsetzung gemäß Stufe (II) unter Verwendung eines Katalysators, der den in Stufe (III) regenerierten Katalysator enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, das ferner folgende Stufe (V) umfaßt:

(V) Abtrennung von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff oder Kohlenmonoxid oder von nicht umgesetzter organischer Verbindung oder von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid und nicht verbrauchtem Edukt aus dem Medium und Rückführung des abgetrennten molekularen Sauerstoffs, des abgetrennten Kohlenmonoxid oder der nicht umgesetzten organischen Verbindung oder eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff, Kohlenmonoxid und nicht umgesetzter organischer Verbindung in die Stufe (II).